

PA 1238362

THE UNIVERD SERVERS OF ANDERS OF

TO ARK TO WHOM THOSE PRESIDES SHARK COMES

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

October 19, 2004

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/524,613 FILING DATE: November 25, 2003

By Authority of the

COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS

M. SIAS

Certifying Officer

PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53(c).

This is a request for iming a rice visit of the			
INVENTOR(S)		986	
Given Name (first and middle [if any])	Family Name or Surname	Residence (City and either State or Foreign Country)	
Toshio GOTO	1	Aichi	JAPAN
Masaru HORI		Aichi	JAPAN
Mikio NAGAI		Aichi	JAPAN
Additional inventors are being named on theseparately numbered sheet(s) attached hereto			
THE OF THE INVENTION (500 characters max)			
RADICAL GENERATING METHOD, ETCHING METHOD USING THE SAME AND APPARATUS FOR USE IN THESE METHODS			
CORRESPONDENCE ADDRESS Direct all correspondence to the address for SUGHRUE MION, PLLC filed under the Customer Number listed below: WASHINGTON OFFICE 23373 CUSTOMER NUMBER			
ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)			
Specification Number of Pages ✓ (Japanese Lang.) Pages	7 CD(s), Nu	mber 1.	
✓ Drawing(s) Number of Sheets	4 U Other (spe	cify)	
Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76			
METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT			
Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.			
A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account. FILING FEE AMOUNT (\$)			
The USPTO is hereby authorized to charge the Provisional filing fees to our Deposit Account No. 19-4880. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account. \$160.00			
The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government. No. Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:			
The state of the s			
SIGNATURE Bruce E. Varan / by Reg. No. 33,276 DATE November 25, 2003			
TYPED or PRINTED NAME Brue	REGISTRATION NO.	REGISTRATION NO. 33,725	
TELEPHONE NO. (202) 293-7060 DOCKET NO. P78632			

USE ONLY FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT

【書類名】明細書

【発明の名称】 ラジカル発生方法およびこれを利用したエッチング方法、ならびにこれら に用いる装置

【技術分野】

[0001]

本発明は、高密度CFsラジカルの発生方法およびこの方法により発生したCFsラジカルを用いたエッチング方法、ならびにこれらに用いる装置に関する。

【背景技術】

[0002]

従来、半導体製造プロセスでは、エッチングガスやクリーニングガスとして、パーフルオロカーボン (PFC) ガスが用いられてきた。しかしながら、このPFCは大気寿命が長く、地球温暖化係数が非常に大きいため、地球温暖化の原因の1つとされ、代替ガスの開発や、新たなエッチングシステムの開発が望まれてきた。

[0003]

また、PFCガスをプラズマ化した場合、このプラズマ中にはCFラジカル、CF2ラジカル、CF3ラジカルなどの複数種のラジカルが存在する。これらのラジカル種のうち、CF3ラジカルは、シリコン酸化膜 (SiO2)のプラズマエッチングプロセスにおいて、そのエッチング速度が他のラジカル種に比べて速いことが知られている(非特許文献 1)。このため、CF3ラジカルを選択的に発生させることは、エッチングプロセスの効率化の観点から重要な課題であった。また、従来のプラズマエッチングプロセスの効率化の観点から重要な課題であった。また、従来のプラズマエッチングプロセスでは、SiO2/レジストからなるエッチング基板のSiO2膜に対するエッチング選択性が低いという問題点もあった。このため、SiO2膜に対してエッチング選択性の高いプラズマエッチングプロセスの開発が望まれていた。

[0004]

しかしながら、従来のPFCガスを用いたプラズマエッチングプロセスでは、特定のラジカル種を選択的に発生させることは困難であり、SiO2膜に対するエッチング選択性を向上させることは不可能であった。そこで、CF3ラジカルを選択的に発生させることができる新たなラジカル発生方法およびこの方法を用いたエッチングシステムの開発が望まれていた。

[0005]

ところで、特許文献1には、上部電極(印加電極)としてカーボン材料を用いたエッチング方法およびエッチング装置が開示されている。このエッチング方法は、エッチング種として塩素ラジカルを用いてA1Cu合金膜をエッチングする方法であり、また、印加電極に高周波を印加することによってカーボン材料から発生したカーボン種は、A1Cu合金膜のエッチング完了後のTiN/Tiエッチングなどにおいて過剰に存在する塩素ラジカル(エッチング種)をスカペンジするために用いられている。すなわち、特許文献1には、カーボン材料から発生したカーボン種を用いてCF®ラジカルなどのエッチング種を発生させることは開示も示唆もされていない。また、印加電極に印加する電圧を調節することによって、特定のラジカル種を選択的に発生させることができることも開示されていない。

【特許文献 1】特開平11-145118号公報

【非特許文献 1 】 T. Shibano, N. Fujiwara, M. Hirayama, H. Nagata and K. De mizu, Appl. Phys. Lett. 63, 2336 (1993)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0006]

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、PFCなどの地球温暖化係数の大きなガスを使用することなく、CFsラジカルなどを発生させることができ、さらに、特定のラジカル種を選択的に発生させることができるラジカル発生方法およびこれを用いたエッチング方法、ならびにラジカル発生装置を提供することを

課題としている。

【課題を解決するための手段】

[0007]

本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意研究し、フッ素とカーポン種とをそれぞれ 独立に供給し、カーボン種の供給源となるグラファイトなどのカーボン材料に印加するバ イアス電圧を制御することによって、高密度で高純度のCF®ラジカルが発生すること、 また、CFsラジカルとCF2ラジカルとCFラジカルとを任意の割合で含有するラジカル を発生させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、以下の(1)~(11)に関する。

[0009]

(1) カーボン材料を内設したチャンパーにF2ガスまたはF2ガスと不活性ガスとの混 合ガスを導入し、酸カーボン材料にパイアス電圧を印加することにより眩カーボン材料か ら炭素原子を供給して高密度のラジカルを発生させるラジカル発生方法であって、該カー ボン材料に600V以下のパイアス電圧を印加することによってCFsラジカルを選択的 に形成させて高純度のCFsラジカルを発生させることを特徴とするラジカル発生方法。

(2) 前記炭素原子が前記カーボン材料のマグネトロンスパッタリングにより発生する ことを特徴とする上記(1)に記載のラジカル発生方法。

[0011]

(3) 前記パイアス電圧が、髙周波と低周波を並列に接続した二周波結合マグネトロン により前記カーボン材料に印加されることを特徴とする上記(1)または(2)に記載の ラジカル発生方法。

[0012]

(4) 前記パイアス電圧が、480~600 Vであることを特徴とする請求項1~3の いずれかに記載のラジカル発生方法。

[0013]

(5) カーボン材料を内設したチャンパーに F_2 ガスまたは F_2 ガスと不活性ガスとの混 合ガスを導入し、該カーボン材料にパイアス電圧を印加することにより該カーボン材料か ら炭素原子を供給して高密度のラジカルを発生させるラジカル発生方法であって、前記チ ャンパー内に発生したラジカルの赤外吸収スペクトルを測定しながら眩カーポン材料に印 加するパイアス電圧を調節することによって、CF8ラジカルとCF2ラジカルとCFラジ カルとの割合を任意に制御することを特徴とするラジカル発生方法。

(6) 前記炭素原子が前記カーボン材料のマグネトロンスパッタリングにより発生する ことを特徴とする上記(5)に記載のラジカル発生方法。

[0015]

(7) 前記パイアス電圧が、高周波と低周波を並列に接続した二周波結合マグネトロン により前記カーボン材料に印加され、かつ該低周波の出力を調節することによって調節さ れることを特徴とする上記(5)または(6)に記載のラジカル発生方法。

[0016]

(8) 上記(1)~(4)のいずれかに記載のラジカル発生方法により発生させた髙純 度のCF₈ラジカルを用いてシリコン酸化膜をエッチングすることを特徴とするシリコン 酸化膜のエッチング方法。

[0017]

(9) 上記(5)~(7)のいずれかに記載のラジカル発生方法により発生させた ${\sf CF_8}$ ラジカルとCF2ラジカルとを含むラジカルを用いてシリコン酸化膜とレジストとからな る膜をエッチングするエッチング方法であり、 CF_8 ラジカル密度と CF_2 ラジカル密度と の比(CFs/CF2)が10以下であることを特徴とするエッチング方法。

[0018]

(10) 印加電極と対向電極とが内設されたチャンパーと、該チャンパーに F_2 ガスまたは F_2 ガスと不活性ガスとの混合ガスを供給する手段とを有するラジカル発生装置であって、

前記印加電極がカーボン材料からなり、かつ該印加電極には高周波電源と低周波電源とを並列に接続した二周波結合マグネトロンが接続され、

前記チャンパーには、赤外吸収分光装置から照射されるIRレーザーが前記印加電極と対向電極との間を通過するように、赤外吸収分光装置が接続されていることを特徴とするラジカル発生装置。

[0019]

(11) 印加電極と基板搭載用電極とが内設されたチャンパーと、該チャンパーに F_2 ガスまたは F_2 ガスと不活性ガスとの混合ガスを供給する手段とを有するエッチング装置であって

前記印加電極がカーボン材料からなり、かつ該印加電極には高周波電源と低周波電源とを並列に接続した二周波結合マグネトロンが接続され、

前記基板搭載用電極にはエッチング基板を搭載することができ、

前記チャンパーには、赤外吸収分光装置から照射されるIRレーザーが前記印加電極と基板搭載用電極との間を通過するように、赤外吸収分光装置が接続されていることを特徴とするエッチング装置。

【発明の効果】

[0020]

本発明によると、PFCガスなどの温室効果ガスを使用することなく、CF $_8$ ラジカルを発生させることができるとともに、このCF $_8$ ラジカルを高密度、高純度で発生させることができる。また、CF $_8$ ラジカルが高密度、高純度で含まれるエッチングガスを使用することによって、シリコン酸化膜 (SiO $_2$ 膜)のエッチング速度を向上させることができ、プラズマエッチングプロセスの効率化を図ることができる。

[0021]

また、本発明によると、発生する CF_8 ラジカルと CF_2 ラジカルとCFラジカルとの割合を任意に調節することができ、 CF_8 ラジカルと CF_2 ラジカルとCFラジカルとを特定の割合で含有する高密度のラジカルをエッチングガスとして使用することによって、SiO2エッチングの選択性を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0022]

本発明に係るラジカル発生方法およびエッチング方法を図1に示すエッチング装置を用いて説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、内部にカーボン材料が設置されたチャンパーおよびこのチャンパーにF2ガスまたはF2ガスと不活性ガスとの混合ガスを供給する手段を有し、前記カーボン材料に印加するパイアス電圧を調節できる手段を有するプラズマ発生装置(エッチング装置)であればよい。

[0023]

まず、本発明のラジカル発生方法およびエッチング方法に用いられる装置について説明する。図1は、本発明のラジカル発生方法によりラジカルを発生させることができるエッチング装置の断面図である。このエッチング装置1は、チャンパー11内に印加電極12と基板搭載用電極13からなる平行平板型電極を有している。印加電極12はカーボン材料からなる電極であり、カーボン材料としてはグラファイトが好ましく用いられる。この印加電極12は、高周波電源14と低周波電源15とを並列に接続した二周波マグネトロンが接続されている。印加電極12には、この二周波マグネトロンから高周波(13.56MHz)と低周波(450kHz)の2種類の周波が供給される。基板搭載用電極13には、エッチング基板17を設置することができ、2MHzのパイアス電圧を印加することができる。なお、本明細書において、基板搭載用電極13を単に「対向電極」ということもある。

[0024]

本発明に係るラジカル発生装置およびエッチング装置は、図1に示すような平行平板型 電極を有する装置に限定されるものではなく、たとえば、図2に示すように、チャンパー 11の内壁にカーボン材料からなる印加電極12を設置し、チャンパー内部に基板搭載用 電極13を設置した装置でもよい。

[0025]

チャンパー11には、F2ガス等を導入するためのガス供給口18、エッチング後の排ガスを排出するためのガス排出口19、赤外吸収スペクトル測定用窓20を有している。また、チャンパー11には、チャンパー内のラジカル種の赤外吸収スペクトルが測定できるように赤外吸収分光装置が接続されている。具体的には、この赤外吸収分光装置から照射されたIRレーザーが窓20からチャンパー11内に入射し、印加電極12と基板搭載用電極13との間を通過して検出器により検出されるように、チャンパー11と赤外吸収分光装置とが接続されている。

[0026]

次に、本発明に係るラジカル発生方法およびエッチング方法について説明する。

: [0027]

まず、内部を滅圧したチャンパー11にフッ素原子の供給源として F_2 ガスまたは F_2 ガスを含む混合ガスを導入する。このときのチャンパー内の圧力は、 10^4 ~ 10^2 Paが好ましい。 F_2 ガスとしては、ポンベに充填された市販のフッ素ガスを用いることもできるが、 K_8 Ni F_7 、 CoF_8 などの固体ソースを加熱することによって発生する F_2 ガスを用いることが好ましい。市販のフッ素ガスでは、安全面から100%の F_2 ガスを得ることが困難であったが、この固体ソースを F_2 の供給源として用いると100%の F_2 ガスを得ることができる。また、この100%の F_2 ガスをアルゴンなどの不活性ガスと混合することによって任意の濃度の F_2 混合ガスを適宜調製することができる。この混合ガス中の F_2 ガス濃度は、1~50体積%が好ましい。

[0028]

次に、カーボン材料からなる印加電極12に高周波(13.56MHz)を印加してチャンパー内に高密度のプラズマを発生させる。このときの電子密度は印加する高周波の出力を調整することによって適宜調整することができる。カーボン種はこのプラズマ中でのカーボン材料のマグネトロンスパッタリングにより供給される。

[0029]

さらに、前記二周波結合マグネトロンにより、印加電極 12 (カーボン材料) に低周波 (450kHz) も印加して印加電極 120 のパイアス電圧を調節する。このパイアス電圧 の調節によって印加電極 12 に入射するイオンのエネルギーを制御することができる。本発明に係る第一のラジカル発生方法では、このパイアス電圧を 600 V以下、好ましくは $480\sim600$ Vに調節する。その結果、CF₈ ラジカルを選択的に発生させることができ、高密度かつ高純度のCF₈ ラジカルを得ることができる。具体的には、密度が 4×1 0^{12} c m^{-3} 以上、純度が 85% 以上のCF₈ ラジカルを得ることができる。なお、ラジカル密度は赤外吸収分光法により測定した値である。

[0030]

本発明に係る第二のラジカル発生方法は、前配パイアス電圧を適宜調節することによって、 CF_8 ラジカルと CF_2 ラジカルと CF_3 ラジカルとを任意の割合で含有するラジカルを発生させることができる方法である。具体的には、赤外吸収分光法を用いてチャンパー内のラジカル密度を測定し、この測定されたラジカル密度に基づいてカーボン材料(印加電極 12)に印加するパイアス電圧を、低周波の出力を調節することによって制御し、発生する CF_8 ラジカルと CF_2 ラジカルと CF_3 ジカルと CF_3 ジカルを測定する。得られた赤外吸収スペクトルからチャンパー内に存在する CF_3 ラジカル(CF_3)と CF_3 ジカル(CF_3)の密度を算出する。

[0031]

本発明に係る第二のラジカル発生方法によると、印加電極12に印加するパイアス電圧を任意に調節することができるとともに、チャンパー内に存在するCF®ラジカルとCF2ラジカルとCFラジカルの密度を随時測定してこれらの割合を算出することができ、CF®ラジカルとCF2ラジカルとCFラジカルとが任意の割合で存在するラジカルを発生させることができる。

[0032]

本発明に係る第一のエッチング方法は、上記第一のラジカル発生方法により発生させた 高純度のCF®ラジカルを用いてシリコン酸化膜(SiOz膜)を有するエッチング基板を エッチングする方法である。エッチング基板17を基板搭載用電極13に設置し、高周波 電源16を用いて基板搭載用電極13に周波数2MHzの高周波を印加して、基板のパイ アス電圧が0Vとなるように調整する。この状態で、上記の第一のラジカル発生方法によ りチャンパー内に高密度、高純度のラジカルを発生させてSiOz膜をエッチングする。

[0033]

このように第一のラジカル発生方法により発生させた高純度の CF_3 ラジカル、たとえば純度85%以上の CF_3 ラジカルを用いることによって、 SiO_2 のエッチング速度を向上させることができる。

[0034]

本発明に係る第二のエッチング方法は、上記第二のラジカル発生方法において印加電極 12に印加するパイアス電圧を増加させることにより得られるラジカルであって、 CF_3 ラジカルと CF_2 ラジカルとの密度比が 10 以下のラジカルを用いて、S i O_2 膜とレジストとからなる膜をエッチングする方法である。たとえば、エッチング基板 17 としてS i O_2 膜とレジスト膜とからなる膜 (S i O_2 /レジスト膜) を有する基板を基板搭載用電極 13 に設置し、高周波電源 16 を用いて基板搭載用電極 13 に周波数 2 MHz の高周波を印加して、基板のパイアス電圧が 0 V となるように調整する。この状態で、上記の第二のラジカル発生方法において印加電極 12 に印加するパイアス電圧を増加させ、高密度の CF_3 ラジカルを含有し、 CF_3 ラジカルと CF_2 ラジカルとの密度比が 10 以下のラジカルを発生させる。このようなラジカルを用いてS i O_2 /レジスト膜をエッチングすると、S i O_2 のエッチング速度は増大するが、レジストのエッチング速度を低下する。その結果、S i O_2 /レジスト膜のエッチングにおける S i O_2 /レジスト膜のエッチング

[0035]

印加電極 12 に印加するパイアス電圧は、通常 700 V以上、好ましくは 800 V以上、より好ましくは 900 V以上である。パイアス電圧を上記範囲、特に 900 V以上にすることによって、 CF_8 ラジカルと CF_2 ラジカルとの密度比が通常 10 以下、好ましくは 5 以下、より好ましくは 3 以下となり、 $5i0_2$ /レジスト膜のエッチングにおける $5i0_2$ エッチング選択性が向上する。このように、 $5i0_2$ エッチング選択性が向上することによって、 $5i0_2$ /レジスト膜を有する基板において、コンタクトホールの垂直加工が可能となる。

[0036]

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、この実施例により何ら限定される ものではない。

【実施例1】

[0037]

図1に示すエッチング装置を用いて上記方法に従って、下記の条件でラジカルを発生させ、 $SiO_2/$ レジストを有するエッチング用基板の $O.6\mu$ mコンタクトホールにおけるエッチングを行なった。結果を図3および図4に示す。

[8800].

フッ素供給源:F2/Ar=5/95sccmの混合ガス

印加電極:グラファイト電極

下部電極:ステンレス(SUS)電極

高周波電源:周波数13.56MHz、出力1500W 低周波電源:周波数450kHz、出力0~550W

チャンパー内圧力: 4 P a 電子密度: 1. 3×10¹¹c m⁻³ 下部電極用電源: 周波数 2 M H z

基板パイアス電圧:0V (ラジカル密度の測定方法)

チャンパー内に I Rレーザーを照射し、 CF_8 ラジカル($1262.10cm^{-1}$)、 CF_2 ラジカル($1132.75cm^{-1}$)、CFラジカル($1308.49cm^{-1}$ および $1308.50cm^{-1}$)の赤外吸収スペクトルによりチャンパー内での各ラジカルの密度を測定した。

[0039]

(エッチング速度の測定方法)

レジストをマスクとしてSiO2膜をエッチングした後、得られた基板を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、レジストとSiO2膜の厚さをそれぞれ測定して、両者のエッチング速度を算出した。

[0040]

図3によると、印加電極に印加したパイアス電圧を600 V以下に調整することによって、 CF_8 ラジカルを高密度 (4×10^{12} c m^3 以上)かつ高純度(85% 以上)で発生させることができた。また、チャンパー内に存在するラジカルの赤外吸収スペクトルを測定しながら、印加電極に印加するパイアス電圧を適宜調節することによって、チャンパー内に存在する CF_2 ラジカルの密度を変化させることができ、 CF_3 ラジカルと CF_2 ラジカルの比率を制御できることが確認された。

[0041]

図4によると、印加電極に印加したパイアス電圧の増加とともに、SiO2膜のエッチング速度は増大したが、レジスト膜のエッチング速度は低下した。その結果、上部電極に印加するパイアス電圧を増加させることによって、SiO2/レジスト膜におけるSiO2エッチング選択性を向上できることが確認された。

【産業上の利用可能性】

[0042]

本発明は、 CF_3 ラジカルを選択的に発生させて SiO_2 膜のエッチング速度を増大させることができ、半導体装置の製造効率を向上させることができる。また、 CF_3 ラジカルと CF_2 ラジカルの密度比を変化させて SiO_2 /レジスト膜における SiO_2 エッチング選択性を向上させることができ、半導体装置を高精度で製造することができる。

【図面の簡単な説明】

[0043]

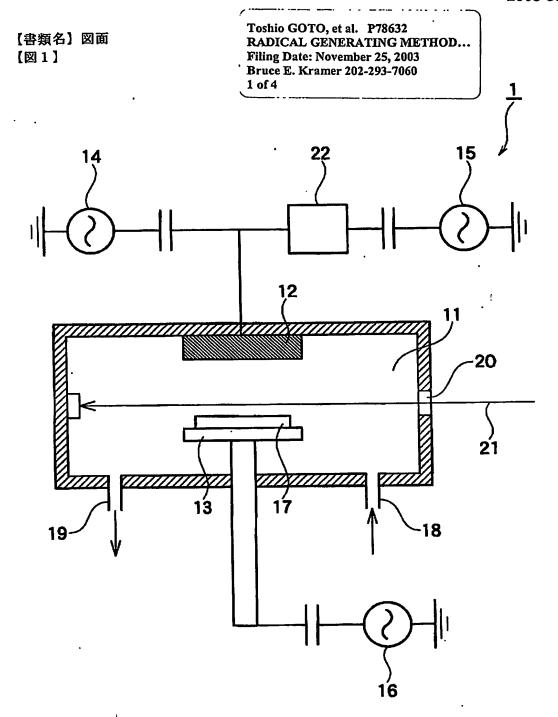
- 【図1】図1は、本発明に係るエッチング装置の断面図である。
- 【図2】図2は、本発明に係るエッチング装置の断面図である。
- 【図3】図3は、発生したラジカル密度とカーボン材料に印加したパイアス電圧の関係を示すグラフである。
- 【図4】図4は、発生した SiO_2 /レジスト膜におけるエッチング速度および SiO_2 選択率とカーボン材料に印加したパイアス電圧の関係を示すグラフである。

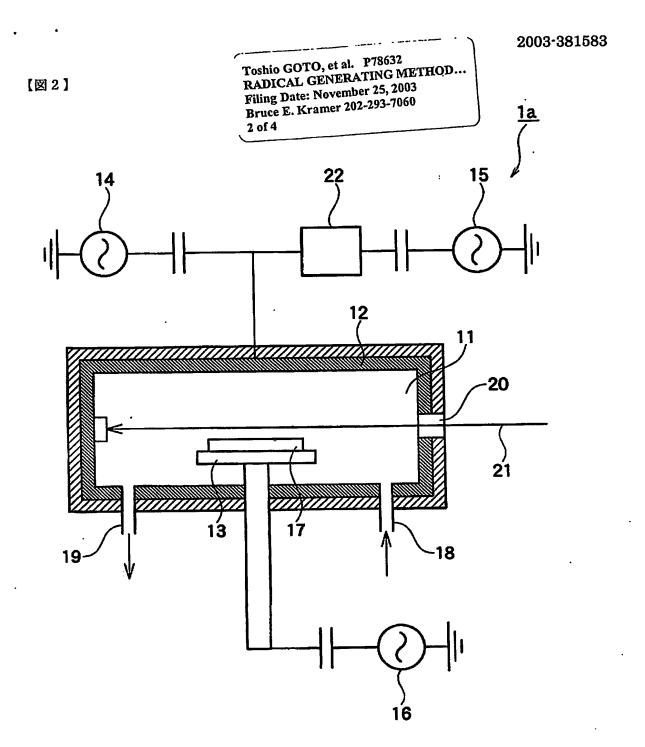
【符号の説明】

[0044]

- 1 . エッチング装置
- 11 チャンパー
- 1.2 印加電極(カーポン材料)
- 1.3 基板搭載用電極
- 14 印加電極用高周波電源
- 15 低周波電源

- 1 7 エッチング基板
- ガス供給口 18
- ガス排出口 19
- 赤外吸収スペクトル測定用窓 IRレーザー 2 0
- 2 1
- 低域フィルター

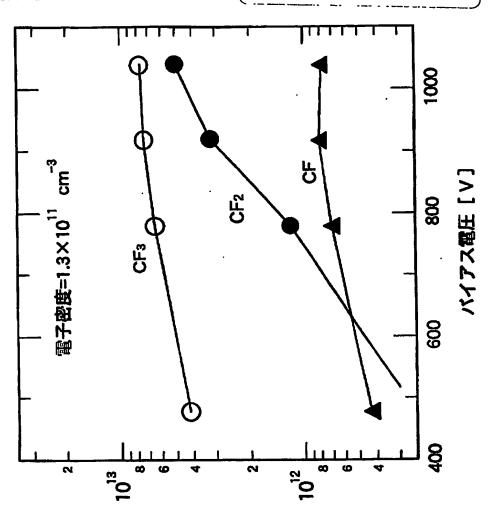




Toshio GOTO, et al. P78632 RADICAL GENERATING METHOD... Filing Date: November 25, 2003 Bruce E. Kramer 202-293-7060 3 of 4

2003-381583

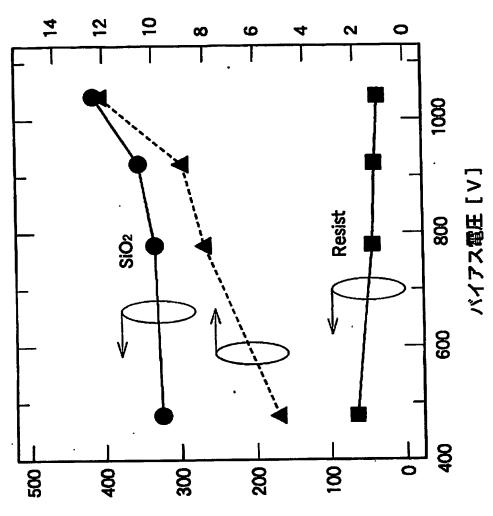
【図3】



Toshio GOTO, et al. P78632 RADICAL GENERATING METHOD... Filing Date: November 25, 2003 Bruce E. Kramer 202-293-7060 4 of 4

【図4】

出班赛 1 K V 1 \s Ois.



[nim/mn] カボヤイモッエ

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/016920

International filing date: 09 November 2004 (09.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: US

Number: 60/524,613

Filing date: 25 November 2003 (25.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)

